



TITLE:

結晶の成長機構と成長形(強い相関をもつゆらぎの統計物理学(第2回),科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

黒田, 登志雄

CITATION:

黒田, 登志雄. 結晶の成長機構と成長形(強い相関をもつゆらぎの統計物理学(第2回),科研費研究会報告). 物性研究 1984, 42(5): 39-42

ISSUE DATE:

1984-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91396>

RIGHT:

結晶の成長機構と成長形

北大・低温科学研究所 黒田 登志雄

1. はじめに

結晶成長には、一般に、次の三つの過程が関連している：

- 1) 環境相から結晶表面へ向かう分子の拡散過程，
- 2) 結晶表面で分子が結晶相に組み込まれる過程 (surface kinetic process)，
- 3) 結晶表面で発生した結晶化熱の輸送過程。

ところで、雪の形に六角板状や角柱状、あるいは針状、樹枝状のものがあるように、結晶の形は成長条件のわずかな違いに応じて千差万別に変化する。この千差万別の結晶の形は、上に挙げた種々の素過程が微妙に関連しあった結果 生じるものである。さまざまな非平衡状態で成長する結晶の形が決定されるしくみを明らかにすることは結晶成長の重要な課題である。

結晶の形を問題にする際には、結晶とそれをとり囲む環境相が熱力学的な平衡状態にあって結晶サイズが一定に保たれている時の形、すなわち平衡形 (equilibrium form) と、非平衡状態にあって成長しつつある結晶の形、すなわち成長形 (growth form) を区別する必要がある。本稿では、雪の結晶 (気相成長した氷の結晶) の成長形 (2章) と氷結晶の表面構造と気相成長機構 (3章) について簡単に述べる。詳しくは参考文献を御覧戴きたい。

2. 雪の成長形

単結晶雪の形と成長条件の関係を示す小林ダイアグラム²⁾は、雪の外形変化に次の二つの特徴があることを示している。

2-1 晶癖変化 オーの特徴は、結晶化温度の低下に伴う晶癖変化である。雪結晶は 0°C から -4°C の温度では Fig. 2 に示す軸比 c/a が 1 より小さい六角板状に成長し、 -4°C から -10°C までは $c/a > 1$ の六角柱状に成長し、 -10°C から -22°C の間で再び板状になり、 -22°C 以下で柱状に成長する。このように、結晶外形を構成する結晶面の組合わせは変わらないが、面の相対的大さの変化によって生ずる外形変化を晶癖変化と呼ぶ。晶癖変化の解釈については 3 章で触れる。

2-2 多面体結晶の形態不安定 オーの特徴は、低過飽和度状態では多面体を維持する安定成長が実現

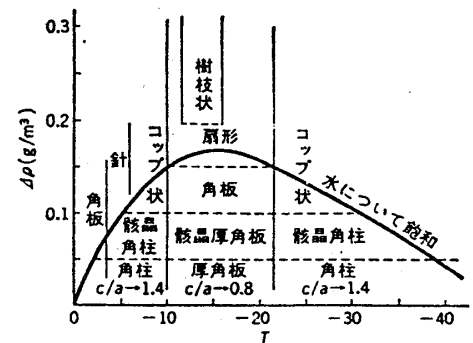


Fig. 1 単結晶雪の成長形と成長条件の関係を示す小林ダイアグラム²⁾。

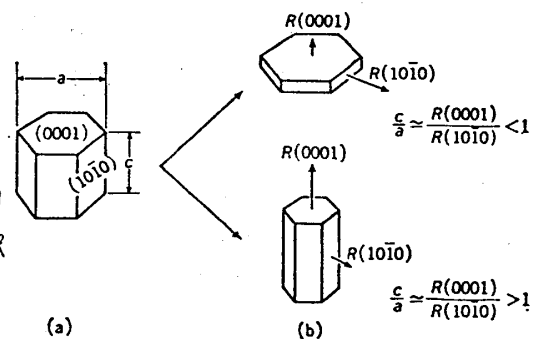


Fig. 2 氷結晶の成長形の基本型(a)と晶癖(b)。

されるが、過飽和度が増大するにつれて結晶の稜や角が優先的に伸び始め、多面体が維持できなくなり、骸晶、針状結晶、樹枝状結晶などが出現することである (Fig. 3)。

この多面体結晶の形態不安定性の問題は、拡散過程が原因となって起こる表面に沿っての過飽和度の不均一 (Fig. 4) に関連した興味ある問題である。この問題を最初に理論的にとりあつかったのは Chernov³⁾ で、後に黒田ら^{4), 5)} が正六面体結晶について定量的な議論を行った。最近、入沢ら⁶⁾ は正六面体結晶の場合に用いた手法を雪の結晶に拡張し、基底面、プリズム面のどちらで不安定が発生するか、またそれを決める条件は何であることを示した。その結果は権田・山崎⁷⁾、権田・小池⁸⁾ の実験と良い一致を示した。また、Frank⁹⁾ は、形態不安定の発生後の雪の形についての定性的な考察を行っている。

ところで、融液成長に見られる、異方性の少ない固液界面の形態不安定性については、Mullins-Sekerka の理論^{10), 11), 12)} がある。一方、雪結晶の形態不安定性は異方性の強い多面体結晶の問題である。したがって雪結晶の形態不安定化、安定化の因子が Mullins-Sekerka 理論で扱われるものとは異なることに注意する必要がある。

2-3 氷の負の結晶の形^{13), 14)}

氷の単結晶に注射針をさし、その片端を真空ポンプにつなぐと、針の先端から水分子が蒸発し、氷に穴があく (negative crystal)。氷の負の結晶は、蒸発速度の異方性のため、基底面とプリズム面で囲まれた多面体 (Fig. 2(a)) である。最近、木幡・古川・小林¹⁴⁾ は、この負の結晶の形の温度依存性を調べ、 -2°C 以上の温度では、球を二つの小さな基底面で切った形が現われることを見出した。これは、3章で述べる氷結晶表面上の疑似液体層と結晶との間の界面構造の変化によって、基底面以外の方位の面の蒸発速度の異方性が失われたためと考えられる。

3. 氷結晶の表面構造および成長機構の温度依存性と方位依存性¹⁵⁾

雪結晶の成長を考える際には、雪結晶の成長

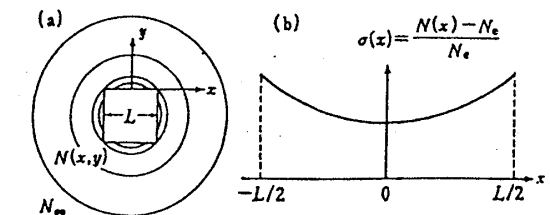
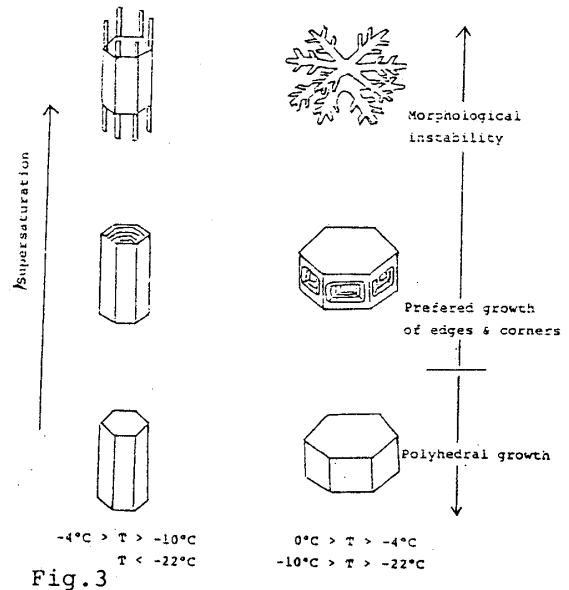


Fig. 4 The schematic representation of (a) equilibrium concentration surfaces of growth unit and (b) inhomogeneity in supersaturation along the crystal surface.

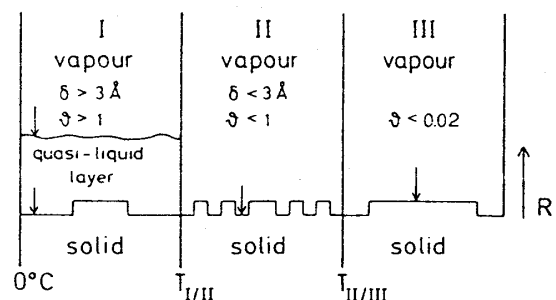


Fig. 5. Variation of surface structure and surface kinetics of growth with temperature: (I) V-QL-S mechanism; (II) adhesive growth; (III) the usual two-dimensional nucleation growth.

温度が、氷の融点に近い非常な高温であるということに注意しなければならない。つまり、高温の氷結晶表面の構造を他の物質の通常の蒸気相成長の際に仮定するような分子的尺度で見ても平らな特異面 (singular interface) であると決めつけることはできない。結晶表面は分子的尺度で見ても荒れている、あるいは融点直下では何分子層もの厚みにわたって構造の乱れた疑似液体層でおおわれている可能性がある。したがって、そのような場合の成長カイネティクスも新たに検討しなければならない。また、雪結晶の基本形をつくる基底($\{0001\}$)面とフリズム($\{10\bar{1}0\}$)面による違いも問題となる。

130年前、M. Faradayによって提案された氷結晶表面上の疑似液体層の仮説は、理論的には、Fletcher¹⁶⁾、黒田・Lacmann¹⁵⁾によって検討された。また、実験的にも近年 NMR¹⁷⁾、電気伝導度測定¹⁸⁾¹⁹⁾、偏光解析²⁰⁾によって融点近傍の高温の氷結晶表面に液体に似た乱れた構造を持った層が存在することが確かめられている。

融点以下の温度での疑似液体層の存在は、液体相のバルク自由エネルギーの観点からは系全体の自由エネルギーの不利をもたらす。その不利にもかかわらず疑似液体層が熱力学的に安定に存在しうる要因は、裸の氷結晶表面が液体層でおおわれることによる界面自由エネルギーの低下にある。すなわち、氷結晶表面の水によるぬれ易さを表わすパラメータ $\Delta\sigma_\infty$ が正になる¹⁵⁾。

$$\Delta\sigma_\infty = \sigma_I - \{\sigma_w + \sigma_{I/w}\} > 0$$

ここで σ_I , σ_w , $\sigma_{I/w}$ はそれぞれ、蒸気-氷結晶、蒸気-水、氷-氷の間の界面張力、すなわち界面自由エネルギーを表わす。したがって液相のバルク自由エネルギーの不利と界面自由エネルギー低下の両傾向の兼ね合いから氷結晶、疑似液体層が平衡状態にある疑似液体層の厚み δ_{eq} が決まる¹⁵⁾。0°C ではバルクの水と氷が共存するので δ_{eq} は無限大となる。また温度の低下にともなって液体相のバルク自由エネルギーの不利が増大するため δ_{eq} は小さくなり、臨界温度 $T_{I/II}$ で一分子相の厚みになる (Fig. 5)。この時、水分子による氷結晶表面の被覆率 $\psi = 1$ と定義する。したがって 0°C から $T_{I/II}$ までは氷結晶表面は疑似液体層でおおわれる (Fig. 5)。

$T_{I/II}$ 以下の温度では $\psi < 1$ の水分子吸着が起こり、表面は分子的尺度で見ても凹凸の多い荒れた面になると予想される (Fig. 5)。更に温度が低下して次の臨界温度 $T_{II/III}$ 以下になって初めて吸着水分子数が非常に僅かな (例えば $\psi < 0.02$) 分子的尺度で見ても平坦な裸の特異面が現われる (Fig. 5)。

ここで取りあげた疑似液体層は、氷結晶に特有なものではなく、他の結晶でもその結晶

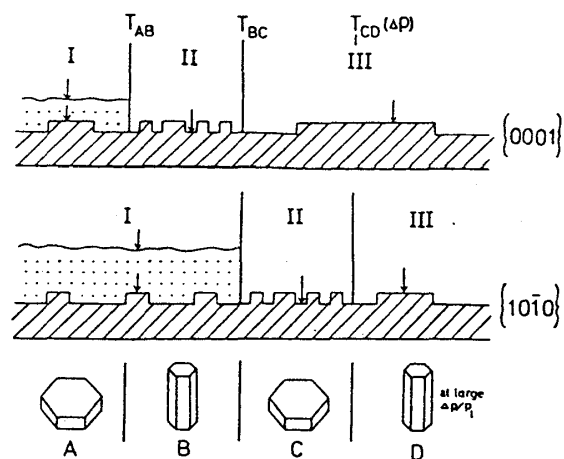


Fig. 6 The schematic representation of the combination of growth kinetics of $\{0001\}$ - and $\{10\bar{1}0\}$ -faces depending on temperature.

の融点直下の高温において存在する可能性がある。近年、計算機シミュレーションを用いた、表面の roughening^{20,22}や melting²³の研究がさかんになってきている。

結晶化温度の低下にしたがって上で述べた表面構造の変化がおこるので、成長カイネティクスも次の様になると予想される (Fig. 6)。

- I) 気相(V) — 疑似液体(QL) — 固相(S)機構 ($0^{\circ}\text{C} > T > T_{\text{I/II}}$; $\psi > 1$),
- II) 水分子が強く吸着した荒れた表面の付着成長 ($T_{\text{I/II}} > T > T_{\text{II/III}}$; $1 > \psi > 0.02$),
- III) 吸着水分子数が僅かな平坦な特異面の二次元核成長 ($T < T_{\text{II/III}}$; $\psi < 0.02$).

以上で述べたように、氷結晶の表面構造ならびに成長カイネティクスは、温度の低下にもなつて二重に変化する。また、その転移温度 $T_{\text{I/II}}$, $T_{\text{II/III}}$ はぬれ易さのパラメータ $\Delta\sigma_{\infty}$ をつうじて面方位に依存する。その結果、複雑な晶癖変化は主として $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長カイネティクスの組みあわせの変化として理解できる¹⁵⁾ (Fig. 6)。

〔文 献〕

- 1) 黒田登志雄, 固体物理 16 (1981) 63.
- 2) T. Kobayashi, Phil. Mag. 6 (1961) 1363.
- 3) A. A. Chernov, J. Cryst. Growth 24/25 (1974) 11.
- 4) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa, J. Cryst. Growth 42 (1977) 41.
- 5) T. Kuroda, J. Meteor. Soc. Japan 60 (1982) 520.
- 6) T. Irisawa, T. Kuroda and A. Ookawa, to be published in J. Cryst. Growth.
- 7) T. Gonda and T. Yamazaki, J. Cryst. Growth 60 (1982) 259.
- 8) T. Gonda and T. Koike, to be published in J. Cryst. Growth 65 (1984).
- 9) F. C. Frank, J. Cryst. Growth 24/25 (1974) 3; Contemp. Phys. 23 (1982) 3.
- 10) W. W. Mullins and R. F. Sekerka, J. appl. Phys. 34 (1963) 323; 35 (1964) 444.
- 11) R. F. Sekerka, Crystal Growth, ed. P. Hartman (North Holland, 1973) p. 403.
- 12) J. S. Langer, Rev. Mod. Phys. 52 (1980) 1.
- 13) 古川義純, 木幡繁嗣, 自然, 1982年9月号, 116.
- 14) S. Kohata, Y. Furukawa and T. Kobayashi, Presented at 7th Intern. Conf. Crystal Growth in Stuttgart, Sept, 1983; to be published in J. Crystal Growth.
- 15) T. Kuroda and R. Lacmann, J. Cryst. Growth 56 (1982) 189.
- 16) N. H. Fletcher, Phil. Mag. 7 (1962) 255; ibid. 18 (1968) 1287.
- 17) V. I. Kvlividze et al, Surf. Sci. 44 (1974) 60.
- 18) C. Jaccard, Physics of Snow and Ice vol. 1, ed. Oura (Inst. Low Temp. Sci. Hokkaido Univ., 1967), p. 173.
- 19) N. Maeno and H. Nishimura, J. Glaciology 21 (1978) 193.
- 20) D. Beaglehole and S. Nason, Surf. Sci. 96 (1980) 357.
- 21) G. M. Gilmer and K. A. Jackson, Crystal Growth and Materials, ed. E. Kaldis and H. J. Scheel (North Holland, 1977) p. 80.
- 22) H. Müller-Krumbhaar, Monte-Carlo Methods in Statistical Physics, ed. K. Binder (Springer, 1979) p. 261.
- 23) J. Q. Broughton and L. Woodcock, J. Phys. C11 (1987) 2743.